

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年11月22日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-339238

[ST.10/C]:

[JP2002-339238]

出 願 人

Applicant(s):

東洋紡績株式会社

REC'D 14 MAR 2003

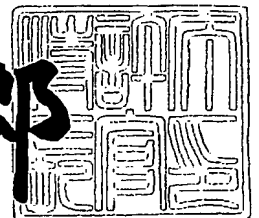
-O PCT

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010640

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN02-0936

【提出日】 平成14年11月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 67/04  
B29C 55/02

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 河原 恵造

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 吉田 成人

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 堤 正幸

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 秋友 由子

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 永良 哲庸

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 易引裂き性脂肪族ポリエステルフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

波長 2 0 5 n m における分子吸光係数が 1 5 0 0 以上であることを特徴とする易引裂き性脂肪族ポリエステルフィルム。

【請求項 2】

脂肪族ポリエステルフィルムの主成分が乳酸系ポリエステル樹脂である請求項 1 記載の易引裂き性脂肪族ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【本発明の属する技術分野】

本発明は引裂き易い生分解性脂肪族ポリエステルフィルムに関する。特に、耐熱性、保香性、耐水性、力学特性に優れ、且つ包装用フィルムや粘着テープ用フィルムとして有用な易引裂き性とひねり固定性の良好な生分解性脂肪族ポリエステルフィルムに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来から、易引裂き性の優れたフィルムとしてセロハンフィルムが知られている。セロハンフィルムは、透明性、易引裂き性、ひねり固定性等の特性が良好であるため、食品や医薬品の包装材料、粘着テープ用素材等に広く用いられている。しかし、一方ではセロハンフィルムは吸湿性が高く、フィルムの特性が季節により変動し一定の品質のものを常に供給することが困難である。また、セロハンフィルムは、その製造工程において硫酸、二硫化炭素といった毒性の高い物質を多量に使用するため、これらの流出時には、重大な環境汚染問題となる恐れがある。

【 0 0 0 3 】

一方、ポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とした包装用袋や粘着テープは、フィルムの強靱性、耐熱性、耐水性、透明性は優れているが、一方で、包

装用袋としては開封時に口が引裂きにくい欠点やひねり固定性が劣るためにひねり包装用に用いることができないという欠点、粘着テープとしては手やディスペンサーで切りにくい等の欠点があった。

## 【 0 0 0 4 】

上記欠点を解決する方法として、一軸方向に配向させたポリエステルフィルム（特公昭55-8551号公報）やジエチレングリコール成分などを共重合させたフィルム（特公昭56-50692号公報）や低分子量のポリエステル樹脂を用いたフィルム（特公昭55-20514号公報）などが提案されている。

## 【 0 0 0 5 】

しかしながら、上記従来技術において、一軸方向に配向させる方法は、配向方向へは直線的に容易に切れるが、配向方向以外には切れにくい。また、ジエチレングリコール成分などを多量に共重合させる方法は、共重合によりポリエチレンテレフタレート本来の強靱性や耐熱性が失われるという欠点があった。又、低分子量のポリエステル樹脂を用いる方法では、延伸工程での破断のトラブルが発生しやすくなり、実用的ではなかった。

## 【 0 0 0 6 】

これに対し特開平5-104618号公報では、ポリエステルフィルムを融点の異なるポリエステル樹脂からなる多層構成とし、製造工程において熱処理温度を制御することにより、耐熱性、保香性、耐水性、強靱性といった特性を維持しつつ、引裂き性とひねり固定性が良好なフィルムを得ている。又、延伸工程における破断トラブルも軽減させている。しかし、このフィルムでも引裂き性とひねり固定性は必ずしも十分ではない。又、生分解性も無いので、環境への負荷は考慮されていないという問題があった。

## 【 0 0 0 7 】

一方、近年、廃棄物問題の深刻化から、より環境負荷の小さな包装用材料、粘着テープ材料の普及が望まれている。すなわち、ポリエチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル等をフィルム、シートの形態で埋め立て廃棄した場合、これらが腐食、分解しにくいことから、自然環境下に残存し、環境汚染の一因となる。また、焼却処分においても、素材自体、あるいは積層材、添加剤の発熱

量が高いためによる焼却炉の損傷や有害ガスの発生がもたらされ望ましくない。

【 0 0 0 8 】

このような問題に対処するため、自然界に存在する微生物に分解される生分解性素材の開発が進められている。中でも乳酸系ポリエステルフィルムは耐熱性、保香性、透明性、強靱性、成形加工性に優れ、包装用素材、粘着テープ素材、容器、電子部品関連材料など広範囲にわたる用途展開が実現されつつある。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】

特公昭55-8551号公報

【特許文献 2】

特公昭56-50692号公報

【特許文献 3】

特公昭55-20514号公報

【特許文献 4】

特開平5-104618号公報

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、セロハンフィルムの特長である易引裂き性、ひねり固定性、透明性を有し、且つ脂肪族系ポリエステルフィルムの特長である耐熱性、保香性、強靱性等を合わせて有する環境対応型の生分解性フィルムを提供することを目的としたものである。

【 0 0 1 1 】

【発明を解決するための手段】

本発明は、波長 2 0 5 n m における分子吸光係数が 1 5 0 0 以上であることを特徴とする易引裂き性脂肪族ポリエステルフィルムである。好ましい態様は、脂肪族ポリエステルフィルムの主成分が乳酸系ポリエステル樹脂である上記易引裂き性脂肪族ポリエステルフィルムである。

【 0 0 1 2 】

本発明の特徴である波長 2 0 5 n m における分子吸光係数が 1 5 0 0 以上であ

る易引裂き性脂肪族ポリエステルフィルムを得る手段としては、例えば、該脂肪族ポリエステルフィルムに紫外線を照射することにより、光化学反応によって脂肪族ポリエステルの化学変性を行なう方法が挙げられる。通常の製膜で得た脂肪族ポリエステルフィルムは、波長 2 0 5 n m における分子吸光係数が 1 5 0 0 未満であるが、化学変性によって、該モル分子吸光係数を 1 5 0 0 以上に増加させることができ、フィルムに易引裂き性とひねり固定性が発現する。

#### 【 0 0 1 3 】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の易引裂き性脂肪族ポリエステルフィルムを得るための原料樹脂としては、例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリヒドロキシブチレート、ポリ乳酸等の脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオール又は脂肪族のヒドロキシカルボン酸や脂肪族のラクチドから得られる脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。これらの脂肪族ポリエステル樹脂は、共重合することも可能である。又、これらの樹脂に相溶性の樹脂又は非相溶性の樹脂を混合することも可能である。特に乳酸系ポリエステル樹脂は得られるフィルムが、耐熱性、保香性、透明性、強靱性、成形加工性に優れているので好ましい。乳酸系ポリエステル樹脂としては、L-乳酸重合体、D-乳酸重合体、またはそのブレンド体、その共重合体、更にそれらとポリヒドロキシブチレート等との共重合体、その他の樹脂との混合体を挙げる事ができる。

#### 【 0 0 1 4 】

脂肪族ポリエステル樹脂の分子量は、例えば、乳酸系ポリエステル樹脂の場合は、重量平均分子量で、1 万以上 5 0 万以下が好ましく、特に好ましくは 3 万以上 3 0 万以下である。重量平均分子量が 1 万未満の場合、安定した押出しやキャスティングを行うことが困難となりやすく、逆に 5 0 万を越えると、押出し機内での圧力上昇のために熔融押出しが困難となりやすい。

#### 【 0 0 1 5 】

尚、本発明の脂肪族ポリエステルフィルムには、本発明の効果を阻害しない範囲で、公知の各種添加剤、例えば滑剤、顔料、熱安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、耐衝撃性改良剤等が添加されていてもよい。

## 【0016】

本発明の脂肪族ポリエステルフィルムに十分な易引裂き性を付与するためには波長205nmにおける分子吸光係数を1500以上にする必要があり、そのため手段としては、例えば、フィルム製膜後に紫外線を照射することが挙げられる。照射する紫外線源としては、脂肪族ポリエステルフィルムが有する吸収波長領域に発光波長を有するものが好ましく、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ジルコニウムランプ、カーボンアーク灯、殺菌灯等、人工の光源を挙げる事ができるが、これらに限定されない。尚、太陽光等の自然光はその照度が小さいため、实际的ではない。また、紫外線だけでなく、電子線、 $\gamma$ 線、X線等の脂肪族ポリエステルの構造を化学変性可能な高エネルギー線で処理してもよい。化学変性は、例えば、ポリマーの光酸化、架橋、分解等が含まれるが、これらに限定されない。処理の方法としては、フィルム製膜時のインライン処理でも、フィルム製膜後のバッチ処理でもよく、その方法は限定されない。

## 【0017】

本発明の脂肪族ポリエステル系延伸フィルムは、まず、脂肪族ポリエステル樹脂を押出機等で融点以上の温度で溶融し、ダイス出口から押し出して未延伸フィルムを得る。該未延伸フィルムを、更に一軸延伸または二軸延伸を行い、必要に応じて熱固定処理をすることによって得られる。特に二軸延伸フィルムは厚み斑が少なく、また引裂き方向性の均一なフィルムが得られ易い点で好ましい。

## 【0018】

本発明の脂肪族ポリエステルフィルムは、単層フィルムでも積層フィルムでもよく、積層フィルムである場合は、例えば、複数の押出機で融点以上の温度で別々に溶融し、ダイス出口から押し出して成形した未延伸フィルム同士を加温状態でラミネートする方法、又、一方の未延伸フィルムの表面に、他方の溶融フィルムを溶融ラミネートする方法、共押し出し法により、フィードブロック内やダイス内で樹脂を溶融状態で積層させダイス出口より押し出して冷却固化する方法等で未延伸フィルムを得ることができる。ダイスはフラットダイ、環状ダイのいずれでも構わない。



## 【 0 0 1 9 】

得られた単層または複層の未延伸のフィルムは、脂肪族ポリエステル樹脂の融点以下の温度で一軸延伸または二軸延伸を行う。例えば、乳酸系ポリエステル樹脂の場合は、40℃～170℃で延伸する。延伸倍率は、一軸延伸の場合は少なくとも1.5倍以上、好ましくは3～5倍であり、二軸延伸の場合は面積倍率で10倍以上、好ましくは16倍以上である。延伸倍率が低いと、延伸フィルムの引裂き性や厚みの斑が悪化する。延伸倍率が高すぎると、引裂きの方向性が強くなる点、生産中の破断が多くなり生産性が悪化する点で問題となる。又、二軸延伸する場合は、逐次延伸法、同時延伸法のいずれでも構わない。延伸方法もロール延伸法、テンター延伸法、インフレーション法いずれでも構わない。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の脂肪族ポリエステルフィルムは、延伸した後、更に熱固定処理や熱弛緩処理等の熱処理を行なうことで易引裂き性を付与することが好ましい。熱処理温度は、例えば、脂肪族ポリエステル樹脂の融点より0～50℃低い温度で行う。例えば、乳酸系ポリエステル樹脂の場合は130℃～170℃で熱処理するのが好適である。熱処理温度が低すぎると分子配向を崩すことができず、良好な引き裂き性のフィルムを得ることができない場合がある。熱処理温度が融点以上では、フィルムに穴空きが生じ、破断が多発して製膜が困難となる。また、熱固定処理の後、熱弛緩処理を行なうと熱寸法安定性が改善されるので好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

適切な延伸条件や熱処理条件、積層厚み構成の選択によって、易引裂き性やひねり固定性を改善できる。従って、例えば紫外線照射処理などで化学変性することで易引裂き性やひねり固定性を改善する前のフィルムは、引裂き性やひねり固定性の良好であることが好ましく、上記方法等を採用して製膜することが好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

また、本発明易引裂き性脂肪族ポリエステルフィルムは、製膜工程において公知のコーティング方法によって接着性や印刷性等を改良するために表面加工してもよい。また、脂肪族ポリエステルフィルムの表面の濡れ性、接着性を向上させ

るためにコロナ処理、プラズマ処理、火炎処理等の表面加工を施しても構わない。

#### 【0023】

又、本発明の易引裂き性脂肪族ポリエステルフィルムは、包装用素材として、ドライラミネート、押出しラミネート等の公知の方法を用いてヒートシール性を有する樹脂層を積層させ、ヒートシール性を付与することができる。この場合、生分解性の観点からは、各種生分解性樹脂層を積層させることが好ましい。

#### 【0024】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。実施例および比較例における評価の方法については(a)～(f)の方法で行った。

##### (a) 融点

マックサイエンス社製DSC3100Sを用い、試料(10mg)をパンに入れ、220℃で10分間溶融後、急冷した後、室温から220℃まで10℃/分の昇温速度で融解による吸熱ピークを測定し、ピーク温度を融点とした。

#### 【0025】

##### (b) 重量平均分子量

標準物質としてポリスチレン(東ソー製)溶液を調製し、GPC較正曲線を作成し、GPC(昭和電工製Shodex-System-21)を用い、カラムはGMH×1本・GMH×1本・G2000H×1本(東ソー製)を直列接続して使用し、展開液溶媒はクロロホルム、カラム温度は40℃とし、RI検知で測定した。データはシステムインスルメント製SIC-480でデータ処理し、重量平均分子量を算出した。

#### 【0026】

##### (C) 分子吸光係数

分子吸光係数は、理化学辞典(岩波書店出版第3版増補版1350頁モル吸光係数)に記載のように、物質固有の係数である。本発明の分子吸光係数は、下記の方法でキャストした約5μm厚みのフィルムの紫外線吸収スペクトルを、日立製作所製自記分光光度計U-3500型を用いて測定し、波長205nmにおけ

る吸光度  $A$  からランベルトーベールの式で求めた。(測定条件: スキャンスピード:  $60 \text{ mm/min}$ 、サンプリング間隔:  $0.1 \text{ nm}$ )

$$\text{分子吸光係数 } \varepsilon = A / b \cdot c$$

$A$ : 吸光度 (—)、 $b$ : フィルム厚さ ( $\text{cm}$ ) とした、 $c$ : モル濃度は 1 とした。

測定用フィルムのキャスト法: 試料を 10% 濃度でクロロホルムに溶解した溶液を、テフロン (R) 処理したアルミ箔をガラス板上に貼り付けた基板のテフロン (R) 処理面に滴下し  $50 \mu\text{m}$  のギャップのスキージを用いて塗工し、室温で 10 分間乾燥した。該乾燥したフィルムを剥離し、 $50^\circ\text{C}$  で 2 時間真空乾燥し測定用フィルムを得た。

【0027】

(d) 端裂抵抗

JIS C2318-1975 に準じて測定した。値が小さいほど引裂き易い。

【0028】

(e) 易引裂き性

官能評価を行った。幅  $15 \text{ mm}$  のテープ状サンプルを縦方向、横方向について切り出し、それぞれの方向のサンプルを手で切断した時に、容易に手で引裂けるものを◎、多少劣るが容易に引裂けるものを○、容易には手で引裂けないものを△、手で引裂けないものを×とした。

【0029】

(f) ひねり固定性

官能評価を行った。幅  $30 \text{ mm}$  のテープ状サンプルを手でひねった時、ひねった状態で元に戻らないものを○、ひねった状態を維持できないものを×とした。

【0030】

(実施例1)

融点が  $175^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量 17 万の L-乳酸系共重合体を 2 軸押出し機 (スクリュウ径 =  $35 \phi$ 、 $L/D = 45$ : 東芝機械製 TEM) で溶融し、Tダイより  $200^\circ\text{C}$  で押出し、未延伸フィルムを得た。

## 【0031】

該未延伸積層フィルムをまずロール延伸機で縦方向に75℃で3.4倍、次いでテンター延伸機で横方向に85℃で5.5倍延伸した後、155℃で熱固定処理を行い、降温過程で3%の弛緩処理を行ない25 $\mu$ mのフィルムを得た。尚、本フィルム製膜中は、破断等のトラブルはなく、生産性は良好であった。

## 【0032】

該フィルムを、殺菌灯（東芝製殺菌ランプGL20-A）を露光器（JEA2SS：日本電子精機製）に装着した紫外線照射処理器で、5分間紫外線照射処理をした。紫外線照射処理後のフィルムについて易引裂き性とひねり固定性の官能試験を実施した。紫外線照射処理後のフィルムは、あらゆる方向に対して良好な易引裂き性を持っていた。また、ひねり固定性も良好であった。

## 【0033】

## （実施例2）

紫外線照射処理を10分間実施した以外は、実施例1と同じ方法で延伸フィルムを得た後、紫外線照射処理したフィルムを得た。紫外線照射処理後のフィルムは、あらゆる方向に対して良好な易引裂き性を持っていた。また、ひねり固定性も良好であった。

## 【0034】

## （実施例3）

紫外線照射処理を20分間実施した以外は、実施例1と同じ方法で延伸フィルムを得た後、紫外線照射処理したフィルムを得た。紫外線照射処理後のフィルムは、あらゆる方向に対して良好な易引裂き性を持っていた。また、ひねり固定性も良好であった。

## 【0035】

## （比較例1）

実施例1において紫外線照射処理する前のフィルムについて、易引裂き性とひねり固定性の官能試験を実施した。横方向は、セロハンフィルムより引裂きにくく、縦方向には切断することができなかった。また、フィルムをひねると、ひねった状態を維持できなかった。

## 【0036】

実施例ならびに比較例で得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
フィルム厚さ	$\mu\text{m}$	25	25	25	25
融点	$^{\circ}\text{C}$	175	175	175	175
熱処理温度	$^{\circ}\text{C}$	155	155	155	155
UV照射時間	分	5	10	20	未処理
205nm の 分子吸光係数	—	1650	1850	2050	1450
端裂抵抗	N	15	10	5	55
引裂き性 (横)	—	○	◎	◎	△
引裂き性 (縦)	—	○	◎	◎	×
ひねり固定性	—	○	◎	◎	×

## 【0037】

## 【発明の効果】

本発明によって得られた脂肪族ポリエステルフィルムは、セロハンフィルムの特長である易引裂き性、ひねり固定性、透明性を有し、かつ脂肪族ポリエステルフィルムの持つ耐熱性、保香性、強韌性を合わせもつ環境対応型の生分解性フィルムであり、食品、医薬品、電子部品等の包装材料、あるいは粘着テープ素材として好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、セロハンフィルムの特長である易引裂き性、ひねり固定性、透明性を有し、且つ脂肪族系ポリエステルフィルムの特長である耐熱性、保香性、強靱性等を合わせて有する環境対応型の生分解性フィルムを提供することを目的としたものである。

【解決手段】

波長 2 0 5 n m における分子吸光係数が 1 5 0 0 以上であることを特徴とする易引裂き性脂肪族ポリエステルフィルム。例えば、生分解性脂肪族ポリエステルフィルムに紫外線を照射することにより、通常の製膜で得たフィルムの波長 2 0 5 n m における分子吸光係数は 1 5 0 0 未満であるが、化学変性によって、該分子吸光係数を 1 5 0 0 以上に増加させることができ、フィルムに易引裂き性とひねり固定性が発現する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名

東洋紡績株式会社